

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-60605

(P2002-60605A)

(43) 公開日 平成14年2月26日 (2002.2.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 8 L 67/04	Z B P	C 0 8 L 67/04	Z B P 4 F 0 7 1
B 2 9 C 51/10	Z B P	B 2 9 C 51/10	Z B P 4 F 2 0 8
C 0 8 J 5/00	C F D	C 0 8 J 5/00	C F D 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/103		C 0 8 K 5/103	
// B 2 9 K 67:00		B 2 9 K 67:00	
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 7 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-248246 (P2000-248246)

(22) 出願日 平成12年8月18日 (2000.8.18)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 大淵 省二

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
化学株式会社内

(72) 発明者 渡辺 孝行

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
化学株式会社内

(74) 代理人 100076613

弁理士 苗村 新一 (外1名)

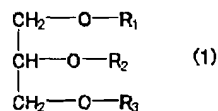
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 乳酸系ポリマー成形物

(57) 【要約】

【課題】適度の弾性率を有し、穴等を打ち抜いたとき、切り口が良好で、そこからひび割れすることがなく、また、用いた可塑剤が、水中でも溶出せず、高温でもブリードせず、高い耐熱性を有する乳酸系樹脂成形物を提供する。

【解決手段】L-乳酸比率が75%以上である乳酸系ポリマー100重量部に対し、一般式(1)

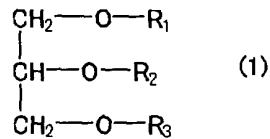


(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>の少なくとも1つは炭素数6～18のアシル基であり、残りが水素原子またはアセチル基である)で表される化合物(A)及びグリセリン1～10分子の縮合物と炭素数6～18のカルボン酸との反応生成物である化合物(B)から選ばれた少なくとも1種の化合物5～15重量部を含む乳酸系ポリマー組成物を真空成形、圧空成形または真空圧空成形によって得られたL-乳酸系ポリマー成形物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 L-乳酸比率が75%以上である乳酸系ポリマー100重量部に対し、一般式(1)【化1】

【化1】



(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 及び $\text{R}_3$ の少なくとも1つは炭素数6～18のアシル基であり、残りが水素原子またはアセチル基である)で表される化合物(A)及びグリセリン1～10分子の縮合物と炭素数6～18のカルボン酸との反応生成物である化合物(B)から選ばれた少なくとも1種の化合物5～15重量部を含む乳酸系ポリマー組成物を真空成形、圧空成形または真空圧空成形によって得られたL-乳酸系ポリマー成形物。

【請求項2】 一般式(1)において、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、及び $\text{R}_3$ の少なくとも1つが炭素数8～18のアシル基であり、残りがアセチル基である請求項1記載のL-乳酸系ポリマー成形物。

【請求項3】 化合物(A)が、グリセリンジアセトモノカプリレート、グリセリンジアセトモノラウレート、及びグリセリンジアセトモノオレートから選ばれた少なくとも1種の化合物である請求項2記載のL-乳酸系ポリマー成形物。

【請求項4】 化合物(B)が、グリセリン縮合物1モルに対し、カルボン酸0.8～1.2モルを反応させたエステルである請求項1記載のL-乳酸系ポリマー成形物。

【請求項5】 化合物(B)を形成するカルボン酸の炭素数が8～18である請求項1記載のL-乳酸系ポリマー成形物。

【請求項6】 化合物(B)を形成するグリセリン縮合物のグリセリン分子数が2～10である請求項1記載のL-乳酸系ポリマー成形物。

【請求項7】 化合物(B)を形成するグリセリン縮合物のグリセリン分子数が4～10である請求項6記載のL-乳酸系ポリマー成形物。

【請求項8】 化合物(B)が、テトラグリセリンカプリレート、デカグリセリンラウレート、及びデカグリセリンオレートから選ばれた少なくとも1種の化合物である請求項7記載のL-乳酸系ポリマー成形物。

【請求項9】 化合物(A)及び化合物(B)を共に含み、(A)対(B)の重量比が1:1～4:1である請求項1記載のL-乳酸系ポリマー成形物。

【請求項10】 霞度(ヘイズ)が厚さ2mm当たり5%以下である請求項1～9のいずれかに記載のL-乳酸系ポリマー成形物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は真空、圧空成形したL-乳酸系ポリマー成形物に関する。さらに詳しくは、該成形物を打ち抜き機で打ち抜いたときに、切り口が良好な程度に柔軟で、耐水性に優れ、使用後、自然環境下で分解するL-乳酸系ポリマー成形物である。

【0002】

【従来の技術】 従来、プラスチック製シートから作られる成形物の材料としては、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート樹脂が使用されている。かかる樹脂から製造された成形物は透明性に優れているものもあるが廃棄する際、ゴミの量を増すうえに、自然環境下では殆ど分解しないため、埋設処理しても、半永久的に地中に残留する。また投棄されたプラスチック類により、景観が損なわれ海洋生物の生活環境が破壊されるなどの問題が起きている。

【0003】 一方、熱可塑性樹脂で生分解性のあるポリマーとして、ポリ乳酸または乳酸とその他のヒドロキシカルボン酸のコポリマー(以下乳酸系ポリマーと略称する。)が開発されている。これらのポリマーは、動物の体内で数カ月から1年以内に100%生分解し、また、土壌や海水中に置かれた場合、湿った環境下では数週間で分解を始め、約1年から数年で消滅し、さらに分解生成物は、人体に無害な乳酸と二酸化炭素と水になるという特性を有している。

【0004】 乳酸系ポリマーの中でポリ乳酸は、通常ラクタイドと呼ばれる乳酸の環状2量体から合成され、その製造方法に関しては、USP1,995,970、USP2,362,511、USP2,683,136に開示されている。また乳酸とその他のヒドロキシカルボン酸のコポリマーは、通常乳酸の環状2量体であるラクタイドとヒドロキシカルボン酸の環状エステル中間体(通常グリコール酸の2量体であるグリコライド)から合成され、その製造方法に関しては、USP3,635,956、USP3,797,499に開示されている。又、乳酸系ポリマーの原料である乳酸は発酵法や化学合成で製造されているが、特に発酵法によるL-乳酸が大量に作られ安価になってきたこと、また、得られたポリマーの性能として剛性が強いという特徴があるために、現在L-乳酸含有量の多いポリマーの用途開発が進められている。

【0005】 中でもL-乳酸含有率の多いポリマーを原料とするシートを用いて真空又は圧空成形で得られる成形物は、成形法が容易であり、しかも所望する形状のものが幅広く製造できるためにその将来性が期待されている。しかし、上記成形法で得られる成形物は、L-乳酸含有率の多いポリマーを原料とする場合、不透明となり用途面に制約をうけていた。乳酸系ポリマーのL-乳酸の含有率が75%以上になると特に顕著になることが認められた。この現象はポリマー中のL-乳酸が非常に結

晶化しやすく、結晶化した乳酸ポリマー成分が透明性を阻害するものと考えられる。

【0006】そのため、特開平6-122148号公報には、L-乳酸比率が75%以上の乳酸系ポリマーを特定の製造法による透明な真空、圧空成形体が開示されている。しかしながら、この成形物は、堅くて、成形物に適当な形の穴等を打ち抜こうとしたとき、切り口がきれいでなく、また、そこからひび割れするなど不都合がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記欠点のない、L-乳酸系ポリマーよりなる真空、圧空成形物を提供することを目的とする。

【0008】

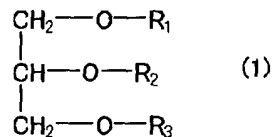
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく種々検討した結果、L-乳酸系ポリマーに、特定のグリセリンエステル類を可塑剤として混合することにより得られるL-乳酸系ポリマーの真空、圧空成形物が、適度の柔らかさを有し、穴等を打ち抜いたとき、切り口が良好で、そこからひび割れすることがないこと、また、用いた可塑剤が、水中でも溶出せず、高温でもブリードせず、高い耐熱性を有することを見出し、本発明を完成した。

【0009】すなわち本発明は、L-乳酸比率が75%以上である乳酸系ポリマー100重量部に対し、一般式

(1) (化2)

【0010】

【化2】



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>の少なくとも1つは炭素数6～18のアシル基であり、残りが水素原子またはアセチル基である)で表される化合物(A)及びグリセリン1～10分子の縮合物と炭素数6～18のカルボン酸との反応生成物である化合物(B)から選ばれた少なくとも1種の化合物5～15重量部を含む乳酸系ポリマー組成物を真空成形、圧空成形または真空圧空成形によって得られたL-乳酸系ポリマー成形物、である。

【0011】本発明において、成形物に穴等を打ち抜いたとき、切り口が良好で、そこからひび割れすることがない程度の柔らかさとは、JIS K6732によって測定した弾性率が1000～2000MPaであり、ポリプロピレンやPETがもつ程度の柔らかさを言う。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のL-乳酸系ポリマーの真空、圧空成形物は、L-乳酸比率を75%以上を含む乳酸系ポリマーに、可塑

剤として特定のグリセリンエステルを混合して得られる乳酸系ポリマー組成物を、真空、圧空成形して得られる。本発明において、乳酸系ポリマーとは、ポリマーを構成する全モノマー成分中のL-乳酸成分が、少なくとも75モル%以上であるホモポリマー及びコポリマーをいう。L-乳酸成分が75%より少なくなると、透明性を失う場合がある。

【0013】本発明の乳酸系ポリマーは、例えば、ポリ乳酸、乳酸と脂肪族ヒドロキシカルボン酸のコポリマー(例えば、乳酸とグリコール酸のコポリマー、乳酸とカブロン酸のコポリマー、ポリ乳酸とポリカブロン酸のブロックコポリマー等)、乳酸及び脂肪族多価アルコールと脂肪族多価カルボン酸のコポリマー(例えば、乳酸とブタンジオールとコハク酸及びアジピン酸のコポリマー、乳酸とエチレングリコール、及びブタンジオールとコハク酸のコポリマー、ポリ乳酸とポリブチレンサクシネートのブロックコポリマー等)、及びそれらの混合物を包含する。更に、ポリ乳酸と脂肪族ポリエステル(例えば、ポリカブロン酸、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネート、β-ヒドロキシ酪酸とβ-ヒドロキシ吉草酸とのコポリマーなど)との混合物を包含する。又、混合物の場合、相溶化剤を含有してもよい。乳酸系ポリマーがコポリマーの場合、コポリマーの配列の様式は、ランダム共重合体、交替共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等のいずれの様式でもよい。さらに、これらは少なくとも一部が、キシリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート等のような多価イソシアネートやセルロース、アセチルセルロースやエチルセルロース等のような多糖類等の架橋剤で架橋されたものでもよく、少なくとも一部が、線状、環状、分岐状、星形、三次元網目構造、等のいずれの構造をとってもよく、何ら制限はない。

【0014】本発明の乳酸系ポリマーにおいて、ポリ乳酸、特にポリ-L-乳酸、ポリ乳酸とポリ-6-ヒドロキシカブロン酸のブロックコポリマー、特にポリ-L-乳酸とポリ-6-ヒドロキシカブロン酸のブロックコポリマー、ポリ乳酸とポリブチレンサクシネートのブロックコポリマー、特にポリ-L-乳酸とポリブチレンサクシネートのブロックコポリマー、ポリ乳酸とβ-ヒドロキシ酪酸とβ-ヒドロキシ吉草酸とのブロックコポリマー、特にポリ-L-乳酸とβ-ヒドロキシ酪酸とβ-ヒドロキシ吉草酸とのブロックコポリマーが好ましい。

【0015】本発明において乳酸系ポリマーを構成する脂肪族ヒドロキシカルボン酸の具体例としては、例えば、グリコール酸、乳酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカブロン酸等が挙げられる。これらは一種類又は二種類以上の混合物であってもよい。また脂肪族ヒドロキシカルボン酸が不斉炭素有する場合、L体、D体、及びその混合

物、すなわち、ラセミ体であってもよい。

【0016】本発明において乳酸系ポリマーを構成する脂肪族多価カルボン酸の具体例としては、例えば、シュウ酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸等及びその無水物等が挙げられる。これらは一種類又は二種類以上の混合物であってもよい。

【0017】本発明において乳酸系ポリマーを構成する脂肪族多価アルコールの具体例としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、テトラメチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。これらは一種類又は二種類以上の混合物であってもよい。

【0018】本発明において乳酸系ポリマーを構成する多糖類の具体例としては、例えば、セルロース、硝酸セルロース、酢酸セルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、セルロイド、ビスコースレーヨン、再生セルロース、セロハン、キュプラ、銅アンモニアレーヨン、キュプロファン、ベンベルグ（登録商標）、ヘミセルロース、デンプン、アミロペクチン、デキストリン、デキストラン、グリコーゲン、ペクチン、キチン、キトサン、アラビアガム、グァーガム、ローカストビーンガム、アカシアガム、等、及びこれらの誘導体が挙げられるが、特にアセチルセルロース、エチルセルロースが好適に用いられる。これらは、一種類又は二種類以上の混合物であってもよい。

【0019】本発明において使用する乳酸系ポリマーの分子量は、実質的に十分な機械物性を示すものであれば、その分子量は特に制限されないが、一般的には、重量平均分子量として、1～300万が好ましく、3～200万がより好ましく、5～100万がより好ましく、7～50万がさらに好ましく、9～30万が最も好ましい。一般的には、重量平均分子量が1万より小さい場合、機械物性が充分でなかったり、逆に分子量が300万より大きい場合、成形加工上取扱いが困難となったり、また製造コスト上不経済となったりする場合がある。

【0020】本発明において使用する乳酸系ポリマーの重量平均分子量及び分子量分布は、その製造方法において、溶媒の種類、触媒の種類及び量、反応温度、反応時間、共沸により留出した溶媒の処理方法、反応系中の溶媒乾燥の程度等、反応条件を適宜選択することにより所望のものに制御することができる。

【0021】本発明の乳酸系ポリマーの製造方法は、特に制限されない。例えば、ポリ乳酸及び構造単位に乳酸

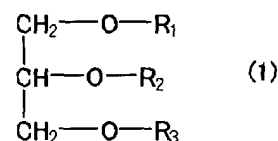
を有する乳酸系ポリマーの製造方法の例としては、特開平6-65360号公報に開示されている方法を参考した、後述の製造例1に示すような方法が挙げられる。すなわち、乳酸及び／又は乳酸以外の脂肪族ヒドロキシカルボン酸を、あるいは脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸を、有機溶媒及び触媒の存在下、そのまま脱水縮合する直接脱水縮合法である。

【0022】構造単位に乳酸を有する乳酸系ポリマーの製造方法の他の例としては、例えば、特開平7-173266号公報に開示されている方法を参考にした方法が挙げられる。すなわち、少なくとも2種類の乳酸系ポリマーのホモポリマーを重合触媒の存在下、共重合並びにエステル交換反応させる方法である。

【0023】ポリ乳酸の製造方法の他の例としては、例えば、米国特許第2, 703, 316号に開示されている方法を参考にした方法が挙げられる。すなわち、乳酸及び／又は乳酸以外のヒドロキシカルボン酸を、一旦、脱水し環状二量体とした後に、開環重合する間接重合法である。

【0024】本発明では、乳酸系ポリマーに柔軟性を付与する目的で、可塑剤として、一般式(1)〔化3〕

〔化3〕



(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 及び $\text{R}_3$ の少なくとも1つは炭素数6～18のアシル基であり、残りが水素原子またはアセチル基である)で表される化合物(A)及びグリセリン1～10分子の縮合物と炭素数6～18のカルボン酸との反応生成物である化合物(B)から選ばれた少なくとも1種の化合物が用いられる。

【0025】これらの可塑剤の添加量は、得られるフィルムの結晶化度、柔軟性、耐熱性等に影響を及ぼす。添加量が多すぎると結晶化度及び耐熱性が低下する。少なすぎると十分な柔軟性が得られない。かかる観点から、可塑剤の添加量は、脂肪族ポリエステル100重量部に対し5～15重量部であることが好ましい。さらに好ましくは7～13重量部である。この量の添加で、適度の柔らかさ、すなわち成形物に穴等を打ち抜いたとき、切り口が良好で、そこからひび割れすることがない程度の柔らかさが得られる。またこの柔らかさは、JIS K 6732によって測定した弾性率が1000～2000 MPaであり、ポリプロピレンやPETがもつ程度の柔らかさである。

【0026】本発明で用いる化合物(A)は、前記一般式(1)で表されるグリセリンエステルである。通常、該化合物のアセチル基はグリセリン1モルに対して平均2モル以下である。炭素数6～18のアシル基(以下、

C6～18アシル基という)は、グリセリン1モルに対して平均0.9モル以上である。アセチル基とC6～18アシル基の総量がグリセリン1モルに対して平均2.7～3.0モルの範囲のものである。好ましくは、アセチル基とC6～18アシル基の総量が、グリセリン1モルに対して平均2.9～3.0モルの範囲のものである。また、ポリマーの可塑化効果及び非ブリード性等の観点から、このグリセリンエステルにおいて、C6～18アシル基のうち、アシル基の炭素数が8～18のものが好ましい。

【0027】一般式(1)において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、及び $R_3$ の少なくとも1つが炭素数8～18のアシル基であり、残りがアセチル基であるエステルがさらに好ましい。特に好ましい化合物(A)として、グリセリンジアセトモノカプリレート、グリセリンジアセトモノラウレート、及びグリセリンジアセトモノオレートが挙げられる。化合物(A)は単独で使用しても、混合して使用してもよい。

【0028】また、本発明において、可塑剤として用いる化合物(B)は、通常、グリセリン1～10分子の縮合物1モルに対し、炭素数6～18のカルボン酸0.8～1.2モルを反応させて得られる化合物である。ポリマーの可塑化効果及び非ブリード性の観点から、グリセリン2～10分子の縮合物及び炭素数8～18であるカルボン酸とのエステル化合物が好ましい。更に好ましくはグリセリン4～10分子の縮合物とのエステルである。特に好ましい具体的化合物として、テトラグリセリンカプリレート、デカグリセリンラウレート、及びデカグリセリンオレートが挙げられる。化合物(B)は単独で使用しても、混合して使用してもよい。

【0029】可塑剤のブリード抑制を考慮すると、化合物(A)及び化合物(B)を併用することが好ましい。その場合、(A)対(B)の混合重量比は1:1～4:1の範囲が好ましい。さらに好ましい(A)対(B)の混合重量比は2:1～3:1の範囲である。

【0030】本発明に係る乳酸系ポリマー組成物は、乳酸系ポリマーに前記可塑剤と、必要ならば、目的とする成形物に応じて添加剤等を添加、混合することにより得られる。その方法としては、乳酸系ポリマーと可塑剤、場合によっては他の添加剤を高速攪拌機または低速攪拌機などを用いて均一に混合した後、十分な混練能力を有する一軸あるいは多軸の押出機を用いて熔融混練する方法等を採用することができる。本発明に係る樹脂組成物の形状は、ペレット、棒状、粉末等が好ましい。

【0031】本発明の透明性に優れたL-乳酸系ポリマーよりなる成形物は、L-乳酸含有率が75%以上であるL-乳酸系ポリマーシートを用い、真空または圧空成形により製造される。この場合L-乳酸系ポリマーシートは厚みが0.2～2mmの透明なシートである。厚みが0.2～2mmの範囲を外れたり、透明でないシート

を使用した場合は、本発明の成形物を得ることは困難な場合がある。

【0032】厚みが0.2～2mmの透明なシートは、L-乳酸系ポリマー組成物を原料に用いて押出成形またはプレス成形により製造される。押出成形による場合、原料を180～300℃、好ましくは200～250℃で熔融させ、押出機の先端に取りつけたTダイからシートを得、該シートを10～50℃好ましくは20～30℃に冷却して得る。またプレス成形による場合、180～260℃に加熱された金型内に原料を装入し加圧成形した後、金型温度を10～50℃好ましくは20～30℃に急冷し金型から取り出して得る。

【0033】上のようにして得られたシートは、外観上透明性に優れたものであり、続いて本発明の成形物の製造に使用される。本発明の成形物は例えば、つぎのようにして製造することができる。

1. 透明性に優れたL-乳酸系ポリマーシートの両面を55～90℃の範囲で加熱保持する。
2. 上記加熱処理したシートを、真空成形機又は圧空成形機を使用して、金型温度をL-乳酸系ポリマーのT<sub>g</sub>点以上の温度(50～70℃)に設定し、圧力を真空成形の場合には100 torr以下に、圧空成形の場合には1.1～4.0 kg/cm<sup>2</sup>にして成形した後、金型内温度をT<sub>g</sub>点未満の温度(例えば、20℃)にして成形物を金型から取り出すことにより製造される。また、真空圧空成形の場合には、減圧で吸引し、さらに加圧圧縮することによって金型内に該シートを密着成形させて成形することができる。

【0034】本発明で使用される圧空真空成形機は、ポリマーシートを金型内に密着させる機能を有するものであればよく、減圧吸引、加圧圧縮するもののいずれのタイプでもよい。代表的な成形機としては、例えば布施真空株式会社製圧空真空成形機1010-PWB型(真空成形および圧空成形が可能である)、株式会社製浅野研究所製圧空真空成形機FK-0531-5型がある。

【0035】本発明の成形物は、厚み0.1～2.0 mmの成形物の製造に適しており、成形物は厚みが2.0 mmに換算してそのヘーズが5%以下であるので、汎用樹脂であるポリスチレン製の真空又は圧空成形物と大型のものから小型のものまで成形可能であり、成形物は日用品から雑貨品にいたる各種の用途に使用される。

【0036】本発明のL-乳酸系ポリマー成形物は透明性が優れており、成形物中の内容物の状態が明確となり、食品用トレイ、飲料用カップ等に好適に利用される。更に、廃棄物として地中に埋設されたり海や川に投棄された場合、紙や木等の天然物と同じように自然環境下で比較的短い期間の内に無害な水と炭酸ガスに分解する。

【0037】

【実施例】以下、実施例をあげて本発明を具体的に説明

する。なお、文中、部とあるのはいずれも重量基準である。尚、ポリマーの平均分子量（重量平均分子量）はポリスチレンを標準としてゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより以下の条件で測定した。

装置：島津LC-10AD

検出器：島津RID-6A

カラム：日立化成GL-S350DT-5、GL-S370DT-5

溶媒：クロロホルム

濃度：1%

注入量：20 $\mu$ l

流速：1.0ml/min

#### 【0038】製造例1

Dien-Starkトラップを設置した100l反応器に、90%L-乳酸10kgを150℃/50mmHgで3時間攪拌しながら水を留出させた後、錫末6.2gを加え、150℃/30mmHgでさらに2時間攪拌してオリゴマー化した。このオリゴマーに錫末28.8gとジフェニルエーテル21.1kgを加え、150℃/35mmHg共沸脱水反応を行い留出した水と溶媒を水分離器で分離して溶媒のみを反応機に戻した。2時間後、反応機に戻す有機溶媒を4.6kgモレキュラシーブ3Aを充填したカラムに通してから反応機に戻るようにして、150℃/35mmHgで40時間反応を行い平均分子量11万のポリ乳酸溶液を得た。この溶液に脱水したジフェニルエーテル44kgを加え希釈した後40℃まで冷却して、析出した結晶を濾過し、10kgのn-ヘキサンで3回洗浄して60℃/50mmHgで乾燥した。この粉末を0.5N-HCl12kgとエタノール12kgを加え、35℃で1時間攪拌した後濾過し、60℃/50mmHgで乾燥して、ポリ乳酸粉末6.1kg（収率85%）を得た。この粉末を押出機で溶融しペレット化し、L-乳酸ポリマーを得た。このポリマーの平均分子量11万であり、Tgは59℃であった。

【0039】以下、製造例1で得た乳酸系ポリマーを用いて、それから得られるシート及びシートからの成形物の製造方法およびその成形物について説明する。なお、実施例において、成形物の、弾性率、打抜き性、耐水性とヘーズは下記の方法により測定した。

フィルムの弾性率：シートの弾性率は、JIS K6732に準じて求めた。打抜き性：所望の厚さのシートから真空成形で作成した成形体を、所望の形状より少し大きい目の形状刃を有する打抜き機で打抜き、その切り口を観察した。

○：切り口良好

×：時々切り口が割れる

耐水性：成形物を23℃の水中に5日間漬け込み、その後23℃で50%RHの条件下に一昼夜放置した。得られた成形物の堅さを観察した。

○：変化なし

△：少し固くなっている

×：明らかに固くなっている

ヘーズ：東京電色製 Haze Meterを使用して、ヘーズを測定し、厚み2mmに換算した時の値を求めた。

#### 【0040】実施例1

製造例1で得られたL-乳酸系ポリマー100重量部に対し、可塑剤としてグリセリンジアセトモノカプリレート（以下モノカプリレートという）7重量部をヘンシェルミキサーで混合して、乳酸系ポリマー組成物を得た。この組成物をプレス成形機を使用して、200℃に加熱された金型内に装入し、加圧成形し、20℃のエアで冷却して厚み0.7mm、タテ×ヨコが500×500mmの透明性の良好なシートを作成した。つぎにこのシートを真空圧空成形機（布施真空株式会社製1010-PWB型）を用いて、保持温度が85℃、保持時間が1.5分で加熱保持して軟化状態にした後、楕円形金型（長径146mm、短径100mm、深さ30mm）を使用して、金型に減圧度50torrで吸引密着させて、真空成形した後、成形物を金型から取り出した。成形物の厚みは0.6-0.63mmであった。得られた成形物の打抜き性、耐水性、透明性を測定した。結果を表1（表1）に示す。

#### 【0041】実施例2

L-乳酸系ポリマー100重量部の代わりに、ポリ乳酸70重量部とポリブチレンサクシネート（ビオノーレ#1020、昭和高分子社製）15重量部を用いたほかは実施例1と同様にして、乳酸系ポリマー組成物を得た。この組成物をプレス成形機を使用して、200℃に加熱された金型内に装入し、加圧成形し、20℃のエアで冷却して厚み0.7mm、タテ×ヨコが500×500mmの透明性の良好なシートを作成した。つぎにこのシートを真空圧空成形機（布施真空株式会社製1010-PWB型）を用いて、保持温度が85℃、保持時間が1.5分で加熱保持して軟化状態にした後、楕円形金型（長径146mm、短径100mm、深さ30mm）を使用して、金型に減圧度50torrで吸引密着させて、真空成形した後、成形物を金型から取り出した。成形物の厚みは0.6-0.63mmであった。得られた成形物の打抜き性、耐水性、透明性を測定した。結果を表1（表1）に示す。

#### 【0042】比較例1

可塑剤をグリセリントリアセテート（以下、トリアセチンという）とした以外は実施例1と同様にして成形物を得た。成形物の厚みは0.6-0.63mmであった。得られた成形物の打抜き性、耐水性、透明性を測定した。結果を表1（表1）に示す。

#### 【0043】比較例2

可塑剤をグリセリンジアセトモノプロピオネート（以

下、モノプロピオネートという)とした以外は実施例1と同様にして成形物を得た。成形物の厚みは0.6-0.63mmであった。得られた成形物の、弾性率、打抜き性、耐水性、透明性を測定した。結果を表1(表1)に示す。

【0044】比較例3

可塑剤をアセチルクエン酸トリブチル(以下、ATBCという)とした以外は実施例1と同様にして成形物を得た。成形物の厚みは0.6-0.63mmであった。得られた成形物の弾性率、打抜き性、耐水性、透明性を測定した。結果を表1(表1)に示す。

【0045】比較例4

可塑剤を用いなかった以外は実施例1と同様にして成形物を得た。成形物の厚みは0.6-0.63mmであった。得られた成形物の弾性率、打抜き性、耐水性、透明性を測定した。結果を表1(表1)に示す。

【0046】

【表1】

表1

実施例又は比較例	可塑剤	弾性率(MPa)	打抜き性	耐水性	ヘイズ(%)
実施例1	モノカプリレート	1300	○	○	3.3
実施例2	モノカプリレート	1100	○	○	3.9
比較例1	トリアセチン	1500	○	×	3.7
比較例2	モノプロピオネート	1700	○	△	3.8
比較例3	ATBC	2100	△	○	3.9
比較例4	---	2200	×	-	2.9

【0047】

【発明の効果】本発明の成形物は、適度の弾性率を有し、穴等を打ち抜いたとき、切り口が良好で、そこからひび割れすることがないこと、また、用いた可塑剤が、水中でも溶出せず、高温でもブリードせず、高い耐熱性を有する。また、本発明のL-乳酸系ポリマー成形物は透明性が優れており、成形物中の内容物の状態が明確となり、食品用トレイ、飲料用カップ等に好適に利用することができる

フロントページの続き

(72)発明者 北原 泰広  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内  
(72)発明者 竹原 明宣  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内

(72)発明者 黒木 孝行  
愛知県名古屋市中区丹後通2丁目1番地 三井化学株式会社内

Fターム(参考) 4F071 AA43 AA51 AC10 AE04 BB01  
BC10  
4F208 AA24K AB19 MA01 MA02  
MA03 MB01 MG11  
4J002 CF181 CH052 EH046 EH056  
FD022 FD026

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-060605

(43)Date of publication of application : 26.02.2002

(51)Int.Cl.

C08L 67/04  
B29C 51/10  
C08J 5/00  
C08K 5/103  
// B29K 67:00

(21)Application number : 2000-248246

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 18.08.2000

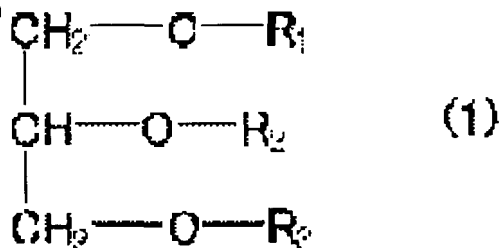
(72)Inventor : OBUCHI SEIJI  
WATANABE TAKAYUKI  
KITAHARA YASUHIRO  
TAKEHARA AKINOBU  
KUROKI TAKAYUKI

## (54) LACTIC ACID-BASED POLYMER MOLDED PRODUCT

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a lactic acid-based resin molded product having a moderate modulus of elasticity to give a cut surface good enough not to induce craze when a hole or the like is punched therein, suffering from neither elution into water nor bleeding at a high temperature of a plasticizer employed and highly heat-resistant.

**SOLUTION:** The L-lactic acid-based polymer molded product is obtained by subjecting to vacuum forming, pressure forming or vacuum pressure forming a lactic acid-based polymer composition comprising 100 pts.wt. of a lactic acid-based polymer having an L-lactic acid ratio of at least 75% and 5-15 pts.wt. of at least one compound selected from a compound (A) represented by general formula (1) (wherein at least one of R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> is a 6-18C acyl group and the rest is a hydrogen atom or an acetyl group) and a compound (B) which is a reaction product of a condensate of 1-10 molecules of glycerol with a 6-18C carboxylic acid.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office